

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年5月31日 (31.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/38616 A1

(51) 国際特許分類:  
6/94, C08L 83/00, C08K 3/22

D01F 9/10,

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 宇部興産株式会社 (UBE INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒755-0052 山口県宇部市西本町1丁目12番32号 Yamaguchi (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08200

(22) 国際出願日: 2000年11月21日 (21.11.2000)

(72) 発明者; および

(25) 国際出願の言語: 日本語

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 熊川 潔 (KUMAGAWA, Kiyoshi) [JP/JP]. 渋谷昌樹 (SHIBUYA, Masaki) [JP/JP]. 鈴木道之 (SUZUKI, Michiyuki) [JP/JP]. 山岡裕幸 (YAMAOKA, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒755-0067 山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部興産株式会社 宇部研究所内 Yamaguchi (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願平 11/332468

1999年11月24日 (24.11.1999) JP

(74) 代理人: 弁理士 小林正明 (KOBAYASHI, Masaharu); 〒169-0075 東京都新宿区高田馬場1丁目33番2号 三翔第133ビル2階 Tokyo (JP).

特願平 2000-15716

2000年1月25日 (25.01.2000) JP

特願平 2000-15717

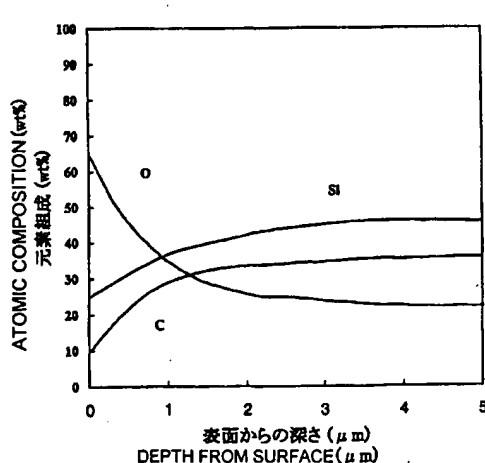
2000年1月25日 (25.01.2000) JP

(81) 指定国(国内): US.

[続葉有]

(54) Title: ORGANIC SILICON POLYMER, INORGANIC FIBER WITH SILICON CARBIDE BASE, AND METHOD OF MANUFACTURE THEREOF

(54) 発明の名称: 有機ケイ素重合体、炭化ケイ素系無機繊維及びそれらの製造方法



(57) Abstract: The invention provides an organic silicon polymer containing 1 to 45 percent of metal oxide particles by weight; an inorganic fiber of oxide-containing silicon carbide with a base of the silicon polymer, which is highly oxidation-resistant, particularly in a high-temperature oxidative atmosphere containing moisture; an inorganic fiber with a crystalline silicon carbide base having a sintered structure; and methods of manufacture thereof.

(57) 要約:

WO 01/38616 A1

1~45重量%の金属酸化物粒子を含有する酸化物含有有機ケイ素重合体、このケイ素重合体を原料とする、優れた耐酸化性、特に水分を含む高温酸化雰囲気中で優れた耐酸化性を有する、酸化物含有炭化ケイ素無機繊維、SiCの焼結構造を有する結晶性炭化ケイ素系無機繊維及びこれらの製造方法。



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR). 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドノート」を参照。

添付公開書類:  
— 国際調査報告書

## 明細書

## 有機ケイ素重合体、炭化ケイ素系無機纖維及びそれらの製造方法

## 技術分野

本発明は、高温で、特に水分を含む高温での耐酸化性に優れた酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維あるいは結晶性炭化ケイ素系無機纖維及びそれらの製造方法に関する。また、本発明は、前記炭化ケイ素系無機纖維等の製造原料となる酸化物含有有機ケイ素重合体及びその製造方法に関する。

## 背景技術

炭化ケイ素系纖維は、その優れた耐熱性及び力学的特性を生かして、プラスチックス又はセラミックスの強化纖維として利用されている。そして、この炭化ケイ素系無機纖維及びその製法については既に多くの提案がされている。

例えば、特公昭58-38535号公報には、ケイ素及び炭素を主な骨格成分とする有機ケイ素重合体を紡糸し、紡糸纖維を酸化性雰囲気中で低温加熱して不融化し、不融化纖維を高温焼成して炭化ケイ素纖維を製造する方法が開示されている。

また、特公昭62-52051号公報には、ケイ素-炭素-チタン-酸素からなる炭化ケイ素系無機纖維が開示されており、特公昭58-5286号公報には、ポリカルボシランのケイ素原子の一部をチタン原子と酸素原子を介して結合させたポリチタノカルボシランを紡糸し、紡糸纖維を不融化し、不融化纖維を焼成して、上記のケイ素-炭素-チタン-酸素からなる炭化ケイ素系無機纖維を製造する方法が開示されている。

近年、無機纖維強化セラミックスで代表されるように、無機纖維で強化された複合材料にはより過酷な環境下での使用に耐えることが要求されるようになっており、強化材としての無機纖維の酸化雰囲気中、特に水分を含む雰囲気中の耐熱性を高めることが望まれている。

本発明は、上記公報に記載の炭化ケイ素系無機纖維に比較して、より優れた耐酸化性、特に水分を含む高温酸化雰囲気中での耐酸化性を有する酸化物含有炭化ケイ素系無機長纖維、結晶性炭化ケイ素系無機纖維及びこれらの纖維の製造原料となる酸化物含有有機ケイ素重合体及びそれらの製造方法の提供を目的とする。

### 発明の開示

本発明によれば、1～45重量%の金属酸化物粒子が含有されていることを特徴とする酸化物含有有機ケイ素重合体が提供される。

また、纖維中に1～45重量%の金属酸化物粒子が含有されていることを特徴とする酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維、及び、纖維中の金属酸化物の含有割合が纖維内部よりも纖維表面近傍が多い炭化ケイ素系無機纖維が提供される。

さらに、本発明によれば、有機ケイ素重合体に、金属酸化物ゾルのアルコール溶液を添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱処理することを特徴とする酸化物含有有機ケイ素重合体の製造方法が提供される。

本発明によればさらに、有機ケイ素重合体に、金属酸化物ゾルのアルコール溶液を添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱処理して酸化物含有有機ケイ素重合体を得、これを溶融紡糸して紡糸纖維とし、紡糸纖維を不融化して不融化纖維を調製し、不融化纖維を加熱焼成することを特徴とする酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維の製造方法が提供される。

本発明によればさらに、纖維中に1～45重量%の金属酸化物を含有し、かつSiCの焼結構造を有することを特徴とする結晶性炭化ケイ素系無機纖維が提供される。

本発明によればさらに、有機ケイ素重合体に、金属酸化物ゾルのアルコール溶液を添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱処理して酸化物含有有機ケイ素重合体を得、これを紡糸して紡糸纖維とし、紡糸纖維を不融化して不融化纖維を調製し、不融化纖維を加熱焼成して酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維とし、酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維を1600～2100°Cの範囲の温度で、不活性ガス中で加熱処理することを特徴とする纖維中に1～45重量%の金属酸化物を含有し、Si

i Cの焼結構造を有する結晶性炭化ケイ素系無機繊維の製造方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例2で得られた繊維の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

第2図は、本発明の実施例2で得られた繊維の表面をオージェで分析した結果を示す図面である。

第3図は、本発明の実施例6で得られた繊維の断面を示す走査型電子顕微鏡写真である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化物含有有機ケイ素重合体についてまず説明する。

本発明の酸化物含有有機ケイ素重合体には、1～45重量%、好ましくは、5～35重量%、更に好ましくは、10～30重量%の金属酸化物粒子が含有される。金属酸化物粒子の含有量が上記範囲の上限よりも多くなると、得られる無機繊維の力学的特性が損なわれる。また、上記範囲の下限よりも少ないと、繊維の耐酸化性が向上しない。

有機ケイ素重合体としては、従来公知のポリカルボシラン、ポリシラサン、ポリシロキサン等が挙げられ、また、前記有機ケイ素重合体中に、ホウ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の金属元素を含有するものでもよい。

金属酸化物としては、高融点のものが好ましく、例えば、Al、Ba、Be、Ca、Ce、Gd、Hf、La、Mg、B、Si、Sr、Th、V、Y、Zn、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びZrの酸化物、又はそれらの複合酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物が挙げられる。

酸化物含有有機ケイ素重合体は、有機ケイ素重合体に、金属酸化物ゾルのアルコール溶液を添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱処理することにより製造される。

不活性雰囲気を構成するガスとしては、窒素、アルゴンなどを例示することができる。加熱温度は通常200～300°Cである。

本発明の酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維には、纖維中に1～45重量%、好ましくは、5～35重量%、更に好ましくは、10～30重量%の金属酸化物粒子が含有されている。この金属酸化物粒子は、纖維内部よりも纖維表面近傍に多く存在させることもでき、比較的多量の金属酸化物粒子を存在させても纖維の力学的特性を損なうことなく、金属酸化物粒子の存在により耐酸化性を向上させることができる。この表面近傍の金属酸化物粒子の含有割合が多い層の厚さは、通常0.1から3μmである。

この酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維は、前述の酸化物含有有機ケイ素重合体を溶融紡糸して紡糸纖維とし、紡糸纖維を不融化して不融化纖維を調製し、不融化纖維を加熱焼成することにより製造される。

酸化物含有有機ケイ素重合体の紡糸は、溶融紡糸及び乾式紡糸のようなそれ自体公知の方法によって行うことができる。

次いで、紡糸纖維を不融化処理して不融化纖維を調製する。

不融化の目的は、紡糸纖維を構成するポリマー間に酸素原子による橋かけ点を形成させ、後続の予備加熱において不融化纖維が溶融せず、かつ隣接する纖維同士が融着しないようにすることにある。

酸素含有雰囲気を構成するガスとしては、空気、酸素、オゾンが例示される。不融化温度は50～180°Cであり、不融化時間は不融化温度に依存するが、通常、数分から30時間である。

本発明においては不融化纖維を加熱焼成する前に、不融化纖維を不活性雰囲気中で予備加熱することが好ましい。

不活性雰囲気を構成するガスとしては、窒素、アルゴンなどを例示することができます。加熱温度は通常150～800°Cであり、加熱時間は数分ないし20時間である。不融化纖維を不活性雰囲気中で予備加熱することにより、纖維への酸素の取り込みを防止しつつ、纖維を構成するポリマーの橋かけ反応をより一層進行させ、これにより不融化纖維の優れた伸びを維持しつつ、強度をより向上させ

ることができる、これにより、最終工程における焼成を作業性よく安定に行うことができる。

次に、不融化纖維又は予備加熱纖維を、連続式又は回分式で、アルゴンのような不活性ガス雰囲気中、あるいは水素のような還元性ガス雰囲気中、1000～1700°Cの範囲内の温度で加熱処理して、酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維を得る。

本発明の酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維は、金属酸化物粒子が纖維中に分散されていることにより、1500°Cの空気中においても酸化による重量増加がほとんどなく、優れた耐酸化性を示す。

本発明の結晶性炭化ケイ素系無機纖維は、纖維中に1～45重量%、好ましくは、1～30重量%、更に好ましくは、2～25重量%の金属酸化物が含有されている。

上記の結晶性炭化ケイ素系無機纖維は、前記した酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維を1600～2100°Cの範囲の温度で、不活性ガス中で加熱処理することにより製造される。結晶性炭化ケイ素系無機纖維用に使用される酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維は、金属酸化物に含まれる酸素以外に、纖維中に、8～16重量%の酸素を含むことが好ましい。この酸素は、次工程の酸化物含有炭化ケイ素系無機纖維の加熱の際に、余剰の炭素をCOとして脱離させる。

本発明の結晶性炭化ケイ素系無機纖維は、金属酸化物が纖維中に含有されることにより、水分を含む高温酸化雰囲気中においても酸化による重量増加が少なく、優れた耐酸化性を示す。

### 【実施例】

以下に実施例及び比較例を示す。以下において、特別の言及がない限り、「部」及び「%」は、それぞれ、「重量部」及び「重量%」を示す。

### 参考例1

ナトリウム400gを含有する無水キシレンに、窒素ガス気流下にキシレンを加熱還元させながら、ジメチルジクロロシラン1リットルを滴下し、引き続き10時間加熱還流し沈殿物を生成させた。この沈殿をろ過し、メタノール、次いで水

で洗浄して、白色のポリジメチルシラン 420 g を得た。

ジフェニルジクロロシラン 750 g 及びホウ酸 124 g を窒素ガス雰囲気下に n-ブチルエーテル中、100～120°C で加熱し、生成した白色樹脂状物をさらに真空中 400°C で 1 時間加熱することによって、フェニル基含有ポリボロシリキサン 530 g を得た。

#### 参考例 2

参考例 1 で得られたポリジメチルシラン 100 部にフェニル基含有ポリボロシリキサン 0.5 部を添加し、窒素ガス雰囲気中、380°C で 5 時間熱縮合して、高分子量の有機ケイ素重合体を得た。

#### 実施例 1

参考例 2 で得られた有機ケイ素重合体 100 部に、市販のジルコンゾルの 20% アルコール溶液を 80 部添加し、窒素ガス流通下、300°C で 1 時間加熱して酸化物含有有機ケイ素重合体を得た。

得られた重合体を 205°C で紡糸した後、空气中 150°C で 5 時間加熱した後、これを更に窒素中 290°C で 10 時間加熱して不融化纖維を得た。この不融化纖維を窒素中 1400°C で焼成し、ジルコン含有炭化ケイ素系纖維を得た。この纖維の引張強度は 2.8 GPa、引張弾性率は 155 GPa、酸素含有率は 21% であった。

この纖維を空气中、1300°C で 1 時間熱処理したところ、熱処理後の引張強度は 2.8 GPa、引張弾性率は 154 GPa であった。また、酸化による重量増加は認められなかった。

#### 参考例 3

参考例 2 で得られた有機ケイ素重合体 100 部を溶解したキシレン溶液にジルコニウムアセチルアセトナート 5 部を加え、窒素ガス気流下に 310°C で架橋反応させることによってポリジルコノカルボシランを合成した。

#### 実施例 2

参考例 3 で得られたポリジルコノカルボシラン 100 部に、市販のジルコンゾルの 20% アルコール溶液を 100 部添加し、窒素ガス流通下、310°C で 1 時

間加熱して酸化物含有有機ケイ素重合体を得た。

得られた重合体を220°Cで紡糸した後、空气中160°Cで5時間加熱した後、これを更に窒素中295°Cで10時間加熱して不融化繊維を得た。この不融化繊維を窒素中1500°Cで焼成し、ジルコン含有炭化ケイ素系繊維を得た。この繊維の引張強度は3.2 GPa、引張弾性率は160 GPa、酸素含有率は17%であった。

この繊維の断面を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、第1図に示すように、繊維表面から1μm程度まで、構造が異なることがわかった。また、オージェでこの繊維の表面を分析したところ、第2図に示すように表面から1μmの領域で酸素が多いことが認められた。

この繊維を空气中、1000°Cで1000時間熱処理したところ、熱処理後の引張強度は3.2 GPa、引張弾性率は160 GPaと、全く変わらなかった。また、酸化による重量増加は認められなかった。

また、この繊維を空气中、1500°Cで1時間加熱したが、酸化による重量増加は認められなかった。

この繊維を、4%の水蒸気を含む空气中、1300°Cで1時間熱処理したところ、引張強度は3.0 GPa、引張弾性率は159 GPaであり、酸化による重量増加は0.6%であった。

#### 比較例1

参考例3で得られたポリジルコノカルボシランに、ジルコンゾルを加えることなく210°Cで紡糸した後、空气中160°Cで5時間加熱した後、これを更に窒素中295°Cで10時間加熱して不融化繊維を得た。この不融化繊維を窒素中1500°Cで焼成し、ジルコン含有炭化ケイ素系繊維を得た。この繊維の引張強度は3.3 GPa、引張弾性率は190 GPa、酸素含有率は10%であった。

この繊維を空气中、1000°Cで1000時間熱処理したところ、熱処理後の引張強度は2.4 GPa、引張弾性率は176 GPaであり、また、酸化による重量増加は9.1%であった。

また、この繊維を空气中、1500°Cで1時間加熱した後の酸化による重量増

加は3.6%であった。

この纖維を、4%の水蒸気を含む空気中、1300°Cで1時間熱処理したところ、纖維表面に形成した酸化膜により纖維同士が融着し、力学的特性を測定することができなかった。また、酸化による重量増加は2.2%であった。

#### 実施例3

参考例2で得られた有機ケイ素重合体100部にゾルゲル法で合成したジルコニアゾルの20%アルコール溶液50部を添加し、窒素ガス流通下、300°Cで1時間加熱して酸化物含有有機ケイ素重合体を得た。

得られた重合体を230°Cで紡糸した後、空気中160°Cで5時間加熱した後、これを更に290°Cで10時間加熱して不融化纖維を得た。

この不融化纖維を窒素中で1500°Cで焼成し、ジルコニア含有炭化ケイ素系纖維を得た。この纖維の引張強度は3.10 GPa、引張弾性率は162 GPa、酸素含有率は10%であった。

この纖維を空气中、1000°Cで1000時間熱処理したところ、熱処理後の引張強度3.1 GPa、引張弾性率は162 GPaと、全く変わらなかった。また、酸化による重量増加率は認められなかった。

また、この纖維を、4%の水蒸気を含む空気中、1300°Cで1時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は0.9%であった。

#### 実施例4

参考例2で得られた有機ケイ素重合体100部に、市販のアルミナゾルの20%アルコール溶液を25部添加し、窒素ガス流通下、300°Cで1時間加熱して酸化物含有有機ケイ素重合体を得た。

得られた重合体を230°Cで紡糸した後、空気中160°Cで5時間加熱した後、これを更に窒素中290°Cで10時間加熱して不融化纖維を得た。この不融化纖維を窒素中1500°Cで焼成し、アルミナ含有炭化ケイ素系纖維を得た。

この纖維を更に、アルゴン中、1800°Cで1時間焼成し、結晶質のアルミナ含有炭化ケイ素系纖維を得た。この纖維の引張強度は0.77 GPa、引張弾性率は203 GPa、アルミナ含有率は5%であった。

この繊維を4%の水蒸気を含む空气中、1000°Cで100時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は10.7%であった。

#### 実施例5

参考例2で得られた有機ケイ素重合体100部に、市販のアルミナゾルの20%アルコール溶液を50部添加した以外は実施例3と同様の方法で結晶質のアルミナ含有炭化ケイ素系繊維を得た。

得られた繊維の引張強度は0.93GPa、引張弾性率は229GPa、アルミナ含有率は10%であった。

この繊維を4%の水蒸気を含む空气中、1000°Cで100時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は3.3%であった。

#### 実施例6

参考例2で得られた有機ケイ素重合体100部に、市販のアルミナゾルの20%アルコール溶液を100部添加した以外は実施例3と同様の方法で結晶質のアルミナ含有炭化ケイ素系繊維を得た。

得られた繊維の引張強度は1.90GPa、引張弾性率は278GPa、アルミナ含有率は20%であった。

この繊維の断面を、走査型電子顕微鏡で観察したところ、第3図に示すように、SiCの焼結構造からなることがわかった。

この繊維を4%の水蒸気を含む空气中、1000°Cで100時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は2.0%であった。

#### 比較例2

参考例2で得られた有機ケイ素重合体100部を溶解したキシレン溶液にアルミニウムトリ(sec-ブトキシド)7部を加え、窒素ガス気流下に310°Cで架橋反応させることによって、ポリアルミノカルボシランを得た。

このポリアルミノカルボシランを245°Cで溶融紡糸した後、空气中140°Cで5時間加熱した後、これを更に窒素中300°Cで10時間加熱して不融化繊維を得た。この不融化繊維を窒素中1500°Cで焼成し、非晶質炭化ケイ素系繊維を得た。

## 10

この非晶質炭化ケイ素系繊維を1900°Cのアルゴン中で加熱処理して、結晶性炭化ケイ素系繊維を得た。

この繊維を、4%の水蒸気を含む空気中、1000°Cで100時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は15.0%であった。

## 実施例7

有機ケイ素重合体100部にゾルゲル法で合成したイットリアゾルの20%アルコール溶液を50部添加し、窒素ガス流通下、300°Cで1時間加熱して酸化物含有有機ケイ素重合体を得た。得られた重合体を230°Cで紡糸した後、空气中160°Cで5時間加熱した後、これを更に290°Cで10時間加熱して不融化的繊維を得た。この不融化的繊維を窒素中で1500°Cで焼成し、イットリア含有炭化ケイ素系繊維を得た。この繊維を更に、アルゴン中、1800°Cで1時間焼成し、結晶質のイットリア含有炭化ケイ素系繊維を得た。この繊維の引張強度は1.50GPa、引張弾性率は233GPaであった。

この繊維を4%の水蒸気を含む空気中、1000°Cで100時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は4.7%であった。

## 実施例8

有機ケイ素重合体100部にゾルゲル法で合成したイットリアゾルの20%アルコール溶液25部と同じくゾルゲル法で合成したアルミナゾルの20%アルコール溶液25部を添加し、窒素ガス流通下、300°Cで1時間加熱して酸化物含有有機ケイ素重合体を得た。得られた重合体を230°Cで紡糸した後、空气中160°Cで5時間加熱した後、これを更に290°Cで10時間加熱して不融化的繊維を得た。この不融化的繊維を窒素中で1500°Cで焼成し、イットリア/アルミナ含有炭化ケイ素系繊維を得た。この繊維を更に、アルゴン中、1800°Cで1時間焼成し、結晶質のイットリア/アルミナ含有炭化ケイ素系繊維を得た。この繊維の引張強度は1.90GPa、引張弾性率は275GPaであった。

この繊維を4%の水蒸気を含む空気中、1000°Cで100時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は2.7%であった。

## 実施例9

## 11

参考例2で得られた有機ケイ素重合体100部にゾルゲル法で合成したマグネシアゾルの20%アルコール溶液を50部添加し、窒素ガス流通下、300°Cで1時間加熱して酸化物含有有機ケイ素重合体を得た。

得られた重合体を230°Cで紡糸した後、空气中160°Cで5時間加熱した後、これを更に290°Cで10時間加熱して不融化纖維を得た。

この不融化纖維を窒素中で1500°Cで焼成し、マグネシア含有炭化ケイ素系纖維を得た。この纖維を更に、アルゴン中、1800°Cで1時間焼成し、結晶質のマグネシア含有炭化ケイ素系纖維を得た。この纖維の引張強度は1.30 GPa、引張弾性率は225 GPaであった。

この纖維を4%の水蒸気を含む空气中、1000°Cで100時間熱処理したところ、酸化による重量増加率は5.9%であった。

## 請求の範囲

1. 1～45重量%の金属酸化物粒子が含有されてなることを特徴とする酸化物含有有機ケイ素重合体。
2. 金属酸化物がAl、Ba、Be、Ca、Ce、Gd、Hf、La、Mg、B、Si、Sr、Th、V、Y、Zn、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びZrの酸化物、又はそれらの複合酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物である請求の範囲第1項記載の有機ケイ素重合体。
3. 繊維中に1～45重量%の金属酸化物粒子が含有されてなることを特徴とする酸化物含有炭化ケイ素系無機繊維。
4. 繊維中の金属酸化物の含有割合が繊維内部よりも繊維表面近傍が多いことを特徴とする請求の範囲第3項記載の炭化ケイ素系無機繊維。
5. 金属酸化物がAl、Ba、Be、Ca、Ce、Gd、Hf、La、Mg、B、Si、Sr、Th、V、Y、Zn、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びZrの酸化物、又はそれらの複合酸化物から選択される少なくとも一種の金属酸化物である請求の範囲第3項記載の炭化ケイ素系無機繊維。
6. 有機ケイ素重合体に、金属酸化物ゾルのアルコール溶液を添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱処理することを特徴とする酸化物含有有機ケイ素重合体の製造方法。
7. 有機ケイ素重合体に、金属酸化物ゾルのアルコール溶液を添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱処理して酸化物含有有機ケイ素重合体を得、これを溶融紡糸して紡糸繊維とし、紡糸繊維を不融化して不融化繊維を調製し、不融化繊維を加熱焼成することを特徴とする酸化物含有炭化ケイ素系無機繊維の製造方法。
8. 繊維中に1～45重量%の金属酸化物が含有されてなり、SiCの焼結構造からなることを特徴とする結晶性炭化ケイ素系無機繊維。
9. 金属酸化物がAl、Ba、Be、Ca、Ce、Gd、Hf、La、Mg、B、Si、Sr、Th、V、Y、Zn、Pr、Nd、Sm、Eu、Tb、Dy、Ho、Er、Yb及びZrの酸化物、又はそれらの複合酸化物から選択される少

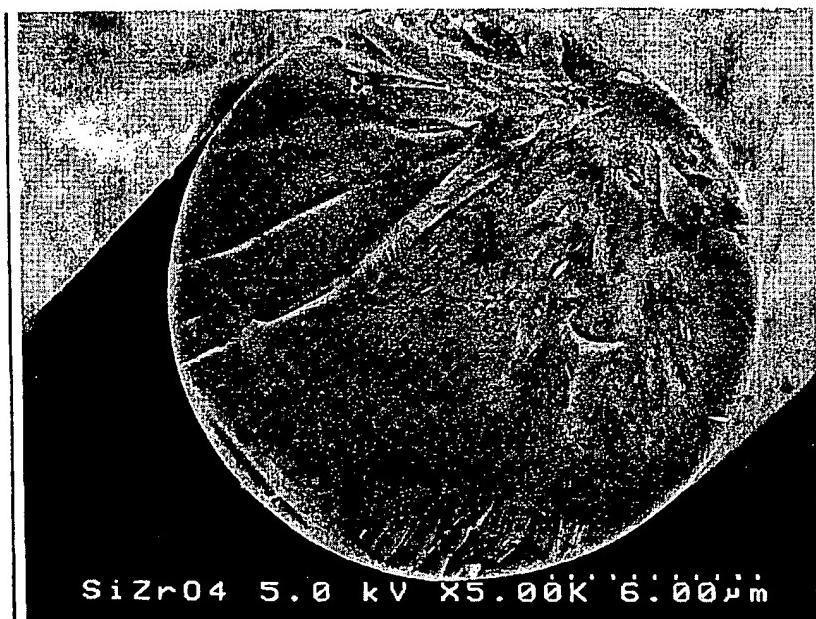
## 13

なくとも一種の金属酸化物である請求の範囲第8項記載の結晶性炭化ケイ素系無機繊維。

10. 有機ケイ素重合体に、金属酸化物ゾルのアルコール溶液を添加し、不活性ガス雰囲気中で加熱処理して酸化物含有有機ケイ素重合体を得、これを紡糸して紡糸繊維とし、紡糸繊維を不融化して不融化繊維を調製し、不融化繊維を加熱焼成して酸化物含有炭化ケイ素系無機繊維とし、酸化物含有炭化ケイ素系無機繊維を1600～2100°Cの範囲の温度で、不活性ガス中で加熱処理することを特徴とする繊維中に1～45重量%の金属酸化物が含有されてなり、SiCの焼構造からなる結晶性炭化ケイ素系無機繊維の製造方法。

1 / 3

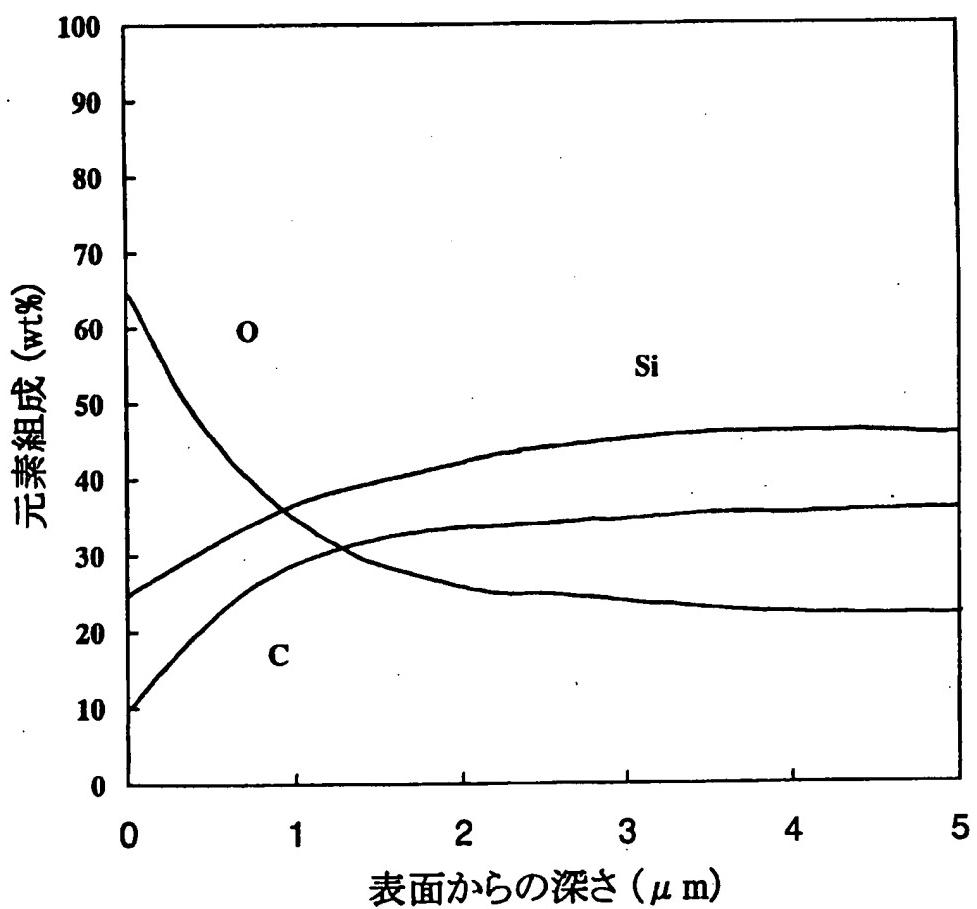
第1図



BEST AVAILABLE COPY

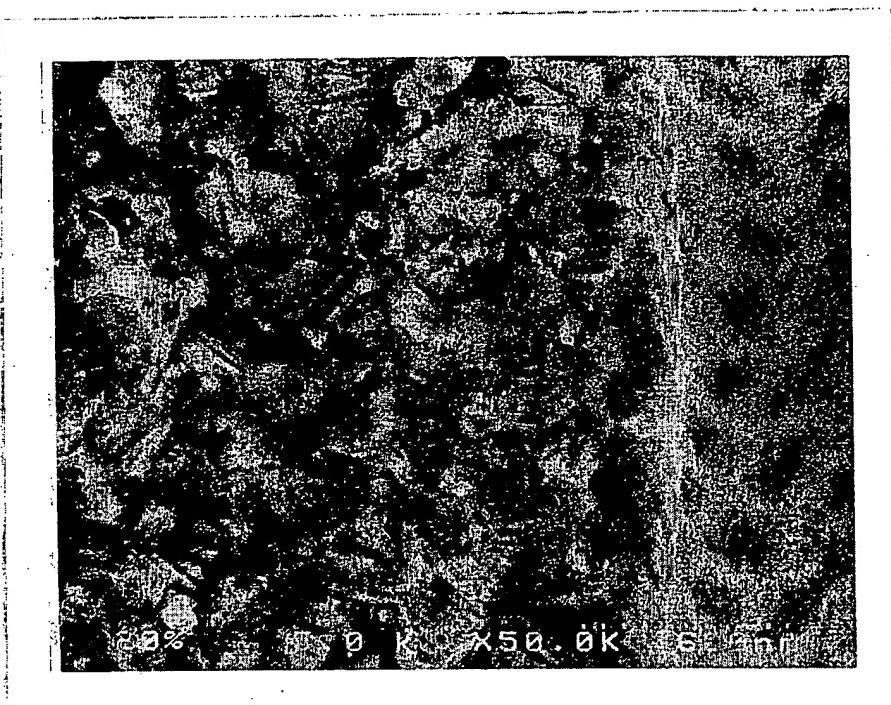
2 / 3

第2図



3 / 3

第3図



BEST AVAILABLE COPY

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08200

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/10, 6/94, C08L83/00, C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
 Int.Cl<sup>7</sup> D01F9/10, 6/94, C08L83/00, C08K3/22

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 WPI/L

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 7-157663, A (Fuji Kobunshi Kogyo K.K.), 20 June, 1995 (20.06.95), Claims (Family: none)	1,2
X	JP, 6-1847, A (The Furukawa Electric Co., Ltd.), 11 January, 1994 (11.01.94), Claims (Family: none)	1,2
X	JP, 57-165452, A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 12 October, 1982 (12.10.82), Claims (Family: none)	1,2
A	EP, 826647, A1 (UBE IND LTD), 04 March, 1998 (04.03.98), the whole document & JP, 10-158937, A	1-10
A	EP, 246104, A (UBE IND LTD), 19 November, 1987 (19.11.87), the whole document & JP, 62-289614, A	1-10

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search 15 January, 2001 (15.01.01)	Date of mailing of the international search report 23 January, 2001 (23.01.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08200

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））  
 Int. C1' D01F9/10, 6/94, C08L83/00, C08K3/22

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））  
 Int. C1' D01F9/10, 6/94, C08L83/00, C08K3/22

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

WPI/L

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 7-157663, A (富士工分子工業株式会社) 20. 6月. 1995 (20. 06. 95), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP, 6-1847, A (古河電気工業株式会社) 11. 1月. 1994 (11. 01. 94), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2
X	JP, 57-165452, A (松下電器産業株式会社) 12. 10月. 1982 (12. 10. 82), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 2

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 15. 01. 01	国際調査報告の発送日 23.01.01
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 中島 庸子 印 電話番号 03-3581-1101 内線 3473 4 S 8416

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08200

C(続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	EP, 826647, A1 (UBE IND LTD) 4. 3月. 1998 (04. 03. 98), 全文献&JP, 10-158937, A	1-10
A	EP, 246104, A (UBE IND LTD) 19. 11月. 1987 (19. 11. 87), 全文献&JP, 62-289614, A	1-10